

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-004204

(43)Date of publication of application : 08.01.1992

(51)Int.Cl.

C08F 8/08

C08L 23/26

(21)Application number : 02-104643

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 20.04.1990

(72)Inventor : MOTOMIYA YUJI
MOTAI MASAOKI
MAKINO KENYA**(54) EPOXIDIZED LOW-MOLECULAR WEIGHT ETHYLENE-ALPHA-OLEFIN COPOLYMER AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the subject resin composition excellent in impact resistance, molding processability and surface properties of molded products by specifying the contents of an ethylene component, an α -olefin component and a non-conjugated diene component within specific ranges and epoxidizing part of double bonds in the non-conjugated diene component.

CONSTITUTION: The objective copolymer is obtained by copolymerizing ethylene with a 3-20C α -olefin (e.g. propylene) and a non-conjugated diene (e.g. dicyclopentadiene) using a radical polymerization catalyst, then adding hydrogen peroxide thereto, vigorously stirring and reacting the mixture. The aforementioned copolymer has 30-70mol% content of the ethylene component, 25-70mol% content of the α -olefin component, 3-100 content of the non-conjugated diene component expressed in terms of iodine value and 300-50000 weight-average molecular weight expressed in terms of polystyrene. More than 1% of double bonds in the non-conjugated diene component of the random low-molecular weight copolymer composed of ethylene, the 3-20C α -olefin and the non-conjugated diene are epoxidized.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

English Translation of JP 04-004204 A

* NOTICES *

1. This document has been translated by computer using translation software, PAT-Transer V7 produced by Cross Language Inc. So the translation may not reflect the original precisely.
 2. The word which can not be translated is expressed by Japanese character.
 3. The drawings and tables are not translated.
-

2. claims

(1) (A) 30-75 mol % and α - olefin ingredient content are 25-70 mol %, ethylene ingredient content

(B) So that nonconjugated diene ingredient content is iodine value, and 3-100 form a line

(C) The epoxidation low molecular weight ethylene - α - olefin copolymer that epoxidation does higher than 1% of double bond of nonconjugated diene constituent of the whole random low molecular weight copolymer becoming the ethylene that polystyrene conversion weight average molecular weight is 300-50000 from α - olefin and nonconjugated diene of carbon number 3-20, and it is.

(2) The thermoplastic resin composition that 100 thermoplastic part by weight, 1-80 epoxidation low molecular weight ethylene - α - olefin copolymer part by weight as claimed in claim (1) and 0-80 high molecular weight ethylene - α - olefin copolymer part by weight are contained, and it is.

3. detailed description of the invention

[Industrial Application Field]

The present invention relates to epoxidation low molecular weight ethylene - α - olefin copolymer and thermoplastic resin composition superior about a thermoplastic composition in chip resistance with the use of modifying agent of various form of gum or form of resin polymer or reforming auxiliary, sealant, the new epoxidation low molecular weight ethylene - α - olefin copolymer that it is preferable as roofing agent and the copolymer, formation workability and molded article surface characteristics.

[Prior Art]

The property modification olefinic system polymer which epoxidation made ethylene - α - olefin - nonconjugated diene copolymer conventionally is well known (Japanese Patent Laid-Open No. 60-168750 bulletin). However, because the property modification copolymer is high molecular weight, it is inferior to dispersibility to rubber or resin, when it was used as adhesive, sealant, roofing agent again, because it is poor in flowability, there is shortcoming that enough ability is not provided. On the other hand, because low molecular weight ethylene - α - olefin copolymer of non-property modification is apolar, polar character rubber and compatibility for polarity resin are low, and there is shortcoming inferior to ability as modifying agent.

In addition, the property modification low molecular weight ethylene - α - olefin copolymer that epoxidation did end double bond is shown to Japanese Patent Laid-Open No. 63-305104 bulletin, but because there is this degeneration copolymer 1 only in epoxy function of one by the end of molecular, it must be done with pole low molecular weight to get epoxidation ethylene - α - olefin copolymer of high polarity, crosslinking reaction between epoxy function is what is not had, and diffusion effect is inferior so that there is epoxy function only in end again.

Even more particularly, it is wide, and thermoplastic such as polypropylene, AS resin, thermoplasticity polyester, polyamide is used conventionally by motor field, electricity electron field to be able to be superior to hardness of superior machine, electric characteristic, chemical resistance, formation workability and molded article surface characteristics. A method to blend babul polymer or plasticization agent as modifying agent has these resin stolen to be inferior to chip resistance after having attached a notch (notch). However, a case with the use of gummy polymer, chip resistance are improved, but there is shortcoming inferior to plastic treatment processing characteristics, there is shortcoming that surface characteristics fall so that plasticization agent stands out on surface of a molded article in a case with the use of plasticization agent again.

High-related Buddhist clergymen such as chip resistance modifying agent of various kinds of resin or a rubber-like polymer, property modification auxiliary, adhesive, sealant, roofing agent are required recently.

[Problems to be solved by the Invention]

The first purpose of the present invention loses the prior-art shortcoming, it is it be superior to dispersibility when it was used as modifying agent of various resin or a rubber-like polymer and reforming auxiliary and to provide epoxidation low molecular weight ethylene - α - olefin copolymer having superior ability as adhesive, sealant and roofing agent.

It is the second purpose of the present invention uses the epoxidation low molecular weight ethylene - α - olefin copolymer, and to provide superior thermoplastic resin composition in chip resistance, formation workability and molded article surface characteristics.

[Means to solve the Problems]

The first of the present invention,

(A) 30-75 mol % and α - olefin ingredient content are 70-25 mol %, ethylene ingredient content

(B) So that nonconjugated diene ingredient content is iodine value, and 3-100 form a line

(C) The random low molecular weight copolymer which becomes the ethylene that polystyrene conversion weight average molecular weight is 300-50000 from α - olefin and nonconjugated diene of carbon number 3-20

("low molecular weight copolymer" is merely said as follows)

Epoxidation low molecular weight ethylene - α - olefin copolymer epoxidation does more than

1% of double bond of a nonconjugated diene ingredient of the inside, and to become ("epoxidation low molecular weight copolymer" is merely said as follows)

The thermoplastic resin composition that the second contains 100 thermoplastic part by weight, 1-80 epoxidation low molecular weight copolymer part by weight and 0-80 high molecular weight ethylene - α - olefin copolymer part by weight, and it is of the present invention is related to.

Low molecular weight copolymer used for the first invention, from α - olefin and nonconjugated diene of ethylene and carbon number 3-20,

(A) An ethylene ingredient

Ethylene unit] which is presented in [■ CH₂CH₂ ■

30-75 mol %, is preferable, and content is 40-70 mol % and a α - olefin ingredient

α - olefin unit presented in [■ ■ ■,] that but R shows an alkyl group of carbon number 1-18

Weight average molecular weight (Mw) which 70-25 mol %, is preferable, and 60-30 mol %, (B) nonconjugated diene ingredient content is iodine value, and content converts 3-100 and (C) polystyrene by ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) into is 300-50000, the copolymer which preferably is 1,000-30,000. Molecular weight distribution

[Mw/Mn (polystyrene conversion number average molecular weight)]

Less than 4 are preferable, and 1.2-3.5 are preferable. Mw 300 is less than, and mechanical strength of compound is decreased, when 50,000 are exceeded, flow properties is inferior. In addition, in copolymer out of the range, it is inferior to improvement effect of physical property of dynamics when it was used as modifying agent of various resin or a rubber-like polymer.

For α - olefin of carbon number 3-20, propylene, one - butene, one - hexene, four - carbonyl - 1 - pentene, three - carbonyl - 1 - pentene, one - octene, one - decene, one - dodecen, one - tetradecene, one - hexadecene, one - octadecene, one - eicosen are used. 25-70 mol % is preferable, and preferably there is use quantity of the α - olefin in the range of 30-60 mol % as against low molecular weight copolymer.

1,4- hexadiene, dicyclopentadiene, five - ethylidene - 2 - ノルボルネン, 2,5- norborna diene, two 2,7- - carbonyl - octadiene are used as nonconjugated diene. From a point improving reactivity of epoxidation among these, dicyclopentadiene is preferable.

For example, as for the low molecular weight copolymer, the Ziegler Natta pattern catalyst type that it is from general transition metal compound and organometallic compound can synthesize ethylene, α - olefin and nonconjugated diene by a well-known method in the presence of vanadium and organoaluminum, titanium and organoaluminum.

It is the copolymer which preferably the epoxidation low molecular weight copolymer which is the first invention depends more than 10% more than 1% of double bond of nonconjugated diene constituent of the whole low molecular weight copolymer, and preferably epoxidation does higher than 20%, and is provided. Epoxidation is under 1% and is inferior to improvement effect of dynamic physical property when it was used as modifying agent of

various resin or a rubber-like polymer. Epoxidation of low molecular weight copolymer, for example

- (1) A method to react a mixture with organic acid and hydrogen peroxide water such as low molecular weight copolymer and formic acid, acetic acid,
- (2) It can be performed by methods to react organic peroxide such as low molecular weight copolymer and m-chloroperbenzoic acid, perbenzoic acid.

Or, for example, low molecular weight copolymer dissolves in organic solvent such as saturated hydrocarbons such as toluene, xylene, aromatic hydrocarbon such as benzene, hexane, heptane, octane as massive, and, in the case of a method of the former, it is used as 5-50% solution. Preferably 0.2-2.0 times mol is 0.4-1.7 times mol, and, as for the quantity of use of organic acid, use quantity of hydrogen peroxide water usually is usually done with 1.0-5.0 times mol for double bond of the whole low molecular weight copolymer as against double bond in low molecular weight copolymer again. Epoxidation low molecular weight ethylene system random copolymer is provided by, for example, these liquid mixture is beaten in temperature of 10-60 degrees Celsius for 1-10 hours, and responding.

For example, in that case of a method of the latter, low molecular weight copolymer is done with 5-50% solution of halogenated hydrocarbon such as dichloromethane, 0.01-1.50 times mol is desirable, and 0.1-1.20 times mol adds organic acid peroxide for double bond of the whole low molecular weight copolymer to be able to be elaborate, by what is reacted in room temperature for 1-10 hours, epoxidation low molecular weight copolymer is provided.

The first invented epoxidation low molecular weight copolymer has epoxy function by the end of one copolymer molecule a lot, be superior to dispersibility to gum or resin to have high polarity, and, as these modifying agent and reforming auxiliary, superior ability is had as coating and the modifying agent, adhesive, sealant, roofing agent as lubricating oil additive, a dispersing agent of aqueous dispersion agent again again. In addition, crosslinking reaction between epoxy function is possible. Even more particularly, chip resistance, formation workability and molded article surface characteristics are provided improvement in by what it is used as as an ingredient of thermoplastic composition doing a postscript.

Preferably, as for the thermoplastic composition which is the second invention, 100 thermoplastic part by weight and 1-80 epoxidation low molecular weight copolymer part by weight are essentially based on 2-60 part by weight, and it is included. Part by weight is preferable, and this composition can contain high molecular weight ethylene - α - olefin copolymer 0-80 in the range of 0-60 part by weight as a rubber-like polymer more. Quantity of use of epoxidation low molecular weight copolymer is inferior to improvement effect of chip resistance of thermoplastic composition, formation workability and molded article surface characteristics besides the range.

For thermoplastic used for the second invention, alkyl acrylate ester - styrene polymeric resin, high-impact polystyrene, ABS resin, Styrenic Resin such as MBS resin, polyethylene, olefinic system resin such as polypropylene, vinyl chloride resin, vinyl resin such as vinyl

acetate resin, thermoplastic polyester, polyamide, polyarylether, polysulfone, polycarbonate, polyacetal, thermoplastic isocyanate resin, polyphenylene ether, thermoplastic urea-formaldehyde resin, poly arylene sulfide, polyimide, poly arylene ketone are given polystyrene, AS resin (meta). These thermoplastic is used in more than one kind or two kinds.

Used for the (meta) alkyl acrylate ester - styrene inter-polymerization resin, for alkyl acrylate ester, alkyl methacrylate ester such as methylacrylate, ethylacrylate, propyl acrylate, butylacrylate, amyl acrylate, hexyl acrylate, octyl acrylate, two - ethylhexyl acrylate, cyclohexyl acrylate, dodecyl acrylate, octadecyl acrylate, phenyl acrylate, acrylic acid alkyl ester such as benzil acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, butylmethacrylate, amyl methacrylate, hexyl methacrylate, octyl methacrylate, two - ethyl hexyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, dodecyl methacrylate, octadecyl methacrylate, phenyl methacrylate, benzyl methacrylate is given (meta), these are used in higher than one kind or two kinds.

A thing polymerized in the presence of gummy polymer is usually used as the high-impact polystyrene, ABS resin or MBS resin. Preferably, as for the ratio of gummy polymer in these rubber modified resin, it is done 1-70 normal % by weight with 5-60 % by weight.

For the gummy polymer, propylene, butene -1, pentene -1, hexene -1, heptene -1, four - methyl pentene -1s, the ethylene - α - olefin copolymer which four - carbonyl ten was used as, ethylene system ionomer, polyacrylate gum, ethylene - α - olefin - polyene copolymer are given as polybutadiene, styrene - butadiene copolymer, acrylonitrile - butadiene copolymer, styrene - butadiene block copolymer, hydrogenation styrene - butadiene block copolymer, hydrogenation styrene - butadiene random copolymer, hydrogenation acrylonitrile - butadiene copolymer, α - olefin. In addition, AB type, ABA pattern, ABA taper pattern, radial tele block pattern can be used in styrene - butadiene block copolymer and hydrogenation styrene - butadiene block copolymer. These rubber-like polymers are used in more than one kind or two kinds.

It polymerizes, and, as for the high-impact polystyrene, it is got the aromatic vinyl compound which assumes styrene a main body in an existence bottom of gummy polymer. For the aromatic vinyl compound, styrene, α - methylstyrene, methylstyrene, vinyl xylene, thing chloro styrene, dichloro styrene, monobromo styrene, dibromo styrene, P-Tasha Lee butylstyrene, ethyl styrene are given, these are used in higher than one kind or two kinds.

It polymerizes, and, as for the ABS resin, it is got vinyl cyanogen compound doing aromatic vinyl compound and the acrylonitrile which assume the existence below described above styrene of gummy polymer a main body with the subject. Acrylonitrile, methacrylonitrile are nominated for the vinyl cyano-compounds.

It polymerizes, and, as for the MBS resin, it is got alkyl acrylate ester doing aromatic vinyl compound and the methyl methacrylate which assume the gummy polymer existence below described above styrene a main body with the subject (meta). The thing can be used as the (meta) alkyl acrylate ester.

Preferably, even more particularly, preferably lower than 30 % by weight can use the other vinyl monomer which are these and inter-polymerization possibility as the high-impact polystyrene, ABS resin or MBS resin in the range of lower than ten % by weight other than aromatic vinyl compound. For the other vinyl monomer which are the inter-polymerization possibility, acrylic acid, methacrylic acid, unsaturated acid such as maleic acid, maleic anhydride, unsaturation acid anhydride such as maleic anhydride, glycidyl methacrylate, epoxy function component unsaturated compound such as allyl glycidyl ether, two-hydroxyethyl methacrylate, hydroxyl group component unsaturated compound such as two-hydroxyethyl acrylate, p-aminostyrene, amino group component unsaturated compound such as acrylic acid aminoethyl, amide group component unsaturated compound such as acrylamide, N-phenylmaleimide, maleimide chemical agent such as N-cyclohexyl maleimide and vinyl acetate, N-vinylpyrrolidone are given, these are used in higher than one kind or two kinds.

For example, the thermoplasticity polyester is provided by means of condensation polymerization of dicarboxylic acid and a diol component.

It is oxalic, and, for dicarboxylic acid, malonic acid, succinic acid, グリタル acid, adipic acid, スペリン acid, azelaic acid, sebacic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, p-carboxy phenoxyacetic acid, p,p'-dicarboxy diphenyl, p,p'-dicarboxy diphenylsulphon, p-carboxy phenoxyacetic acid, p-carboxy phenoxypropionic acid, p-carboxy phenoxy butanoic acid, p-carboxy phenoxy valeric acid, p-carboxy phenoxy hexanoic acid, p,p'-dicarboxy diphenyl-methane, p,p'-dicarboxy diphenylpropane, p,p'-dicarboxy diphenyl octane, three-alkyl-4-(8-carboxy ethoxy) benzoic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acids, 2,7-naphthalenedicarboxylic acids, these derivative are used. These mix more than one kind or two kinds, and is used, a mixture of terephthalic acid, terephthalic acid and isophthalic acid is particularly desirable.

Aliphatic diol or aromatic diols are used as a diol component. For example, for aliphatic diol, normal chain alkylene glycols of carbon number 2-12 such as ethylene glycol, 1,3-propylene glycol, 1,4-tetramethylene glycol, 1,6-hexylene glycol, 1,10-deca methylene glycol, 1,12-dodeca methylene glycol are given. For aromatic diols, bisphenol A, p-xylene glycol, pyrocatechol, resorcinol, hydroquinone, alkylation derivative of these chemical agent and these derivative are given. These are used in more than one kind or two kinds.

In addition, for thermoplasticity polyester, p-hydroxybenzoic acid and the thing which copolymerization does polyester provided from the derivative and the dicarboxylic acid and a diol component, and is provided,, even more particularly, well-known polyester elastomer can be used.

As preferred thermoplasticity polyester, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, terephthalic acid and isophthalic acid and polyester comprising bisphenol A, polyester having p-hydroxybenzoic acid residue are given, improvement effect of chip resistance is big, and polyethylene terephthalate and polybutylene terephthalate are

particularly desirable.

It is condensation product including repetition unit having amide group of aromatic and aliphatic as component, and, for example, the polyamide is provided by methods to make do condensation polymerization with diamine of equimolecular amount and dicarboxylic acid in a method, at a minimum, to polymerize in monoamino · monocarboxylic acid having two carbon atom or the lactam between amino group and carboxylic acid function, a method to make, at a minimum, do condensation polymerization in equimolecular amount in diamine having two carbon atom and dicarboxylic acid or the derivative between amino group of one substantially, the monoamino · monocarboxylic acid or the lactam substantially.

For example, for monoamino · monocarboxylic acid or the lactam, ϵ · amino carboxylic acid, butyrolactam, ピバロラクタム, caprolactam, capryl lactam, エナントラクタム, ウンデカノラクタム, ドデカノラクタム, three · and four · aminobenzoic acid are given.

The diamine which, for example, is presented in general formula $H_2N(CH_2)_nNH_2$ ($2 \leq n \leq 16$ in a ceremony, integers) such as trimethylenediamine, tetramethylenediamine, pentamethylene diamine, hexamethylene diamine, octamethylene diamine, deca methylene diamine, dodeca methylene diamine, ヘキサデカメチレンジアミン for diamine, By way of example only, alkylation diamine such as 2,2 · dimethylpenta methylene diamine, 2,2,4 · trimethyl hexamethylene diamine, 2,4,4 · trimethyl hexamethylene diamine, By way of example only, aromatic diamine such as p · phenylenediamine, 4,4 ' · diaminodiphenylsulphone, 4,4 ' · diaminodiphenyl ether, m · phenylenediamine, 4,4 ' · diaminodiphenyl methane, By way of example only, alicycle such as diamino dicyclohexylmethane-type diamine is given. These are mixed more than one kind or two kinds, and it is used.

Aromatic dicarboxylic acid and aliphatic dicarboxylic acid are used as dicarboxylic acid. Isophthalic acid, terephthalic acid are nominated for aromatic dicarboxylic acid, for example, for aliphatic dicarboxylic acid, dicarboxylic acid presented in general formula $HOOC / R / COOH$ (even if there is little R during a ceremony, aliphatic group of 2 values having two carbon atom) such as sebacic acid, octadecane dioic acid, glutaric acid, pimelic acid, adipic acid is given other than oxalic acid. These various compounds can be used in more than one kind or two kinds.

In addition, polyesteramide elastomer, poly ether esteramide are elastomeric, and well-known polyamide elastomer such as polyether amide elastomer can be used as polyamide, too. Nylon 6, nylon 66, nylon 46, nylon 12, nylon MXD6 (poly meta xylylene adipamide) are nominated for preferred polyamide.

For the polyarylether, a general formula (I) $\blacksquare O-R-O-R' \blacksquare$

R during the ceremony of [is expression (II)]

And

Expression (III)

から is residue of phenol of chosen bivalent,

R' invites above formulas (II)

Expression (IV)

から is chosen dibromo benzenoid compound residue or diiodo benzenoid compound residue, and chemical agent presented in] meaning hydrocarbon residue (but Q' is a thing except -O- at the time of -O- Q, and Q is a thing except -O- Q' at time of -O-, and R is formula (III) at the time of formula (II) R' which is formula (IV) as for R' at the time of formula (II) R again) of 2 values of carbon number 1-18 including -O-, -S-, -SO₂- or these radical is used as Q and Q'.

The polysulfone repeats itself, by the end of a unit,

General formula (V)

Structure presented in (Z shows aromatic diols residue such as oxygen, sulfur or 4,4'-bisphenol during a ceremony) is provided. For an operative example of this repetition unit, it extends

Things having these repetition units in various kinds of ratios are nominated. It extends for preferred polysulfone

It is given が.

For the polycarbonate,

General formula (VI)

Or

General formula (VII)

A thing presented in (at a minimum, phenylene group, A substituted for by phenylene group or an alkyl group, alkoxy group, halogen atom or nitro group show two integers to carbon-carbon bond, alkylidene group, cyclo alkylidene group, alkylene group, cyclo alkylene group, azo imino group, sulfur atom, oxygen atom or sulfoxide group, n as for the Ar during a ceremony) is used. As preferred polycarbonate, a thing having isopropylidene group is given p-phenylene group, AAr in general formula (VI) or (VII).

The polyacetal is polymer provided by means of polymerization of formic aldehyde or trioxane. Produced polyacetal has structure presented in expression $\blacksquare \text{CH}_2 \cdot \text{O} \blacksquare n$ from formic aldehyde, is usually converted to ester or ether terminal group to increase heat and chemical resistance. In addition, polyacetal copolymer is included, too, for example, block copolymer with alkylene glycols, polythiol, vinyl acetate - acrylic acid copolymer, butadiene / acrylonitrile polymer or the derivative is included monomer of the other substance which can provide active hydrogen or prepolymer in these copolymer by formic aldehyde. As for the polyacetal provided in polymerization of trioxane, it is usually done other chemical agent and the copolymerization which are inter-polymerization possibility. For example, for the compound which is the inter-polymerization possibility, aldehyde, cyclic ether, vinyl compound, a ketone cyclic carbonate, epoxide, isocyanate, ether are given, Oxirane, 1,3-dioxolane, 1,3-dioxane, epichlorohydrin, propylene oxide, iso butylene oxide, styrene oxide are included in these chemical agent.

For example, for example, for the thermoplasticity isocyanate resin, produced polyurethane is used toluene diisocyanate (TDI), 4,4'-diphenylmethane-diisocyanate (MDI), wide polyol by polyoxyethylene glycol, polyoxypropylene glycol, hydroxy end polyester, oxyethylene-oxypropylene glycol. Preferably, as for these thermoplastic polyurethane, a thing having a crystalline melt point of 150-200 degrees Celsius is usually used more than 120 degrees Celsius.

The polyphenylene ether,

General formula (VIII)

It is polymer comprising repetition structural unit presented in (R1, R2, R3 and R4 show residue such as equivalence or a different alkyl group, aryl, halogen atom, hydrogen atom during a ceremony, n shows degree of polymerization). For this operative example, poly (2,6-1,4'-dimethyl phenylene-ether) poly (2,6'-1,4'-diethyl phenylene-ether), poly (2,6'-1,4'-dibromo phenylene-ether) poly (two 1,4'-carbonyl-6'-ethyl phenylene-ether), poly (two 1,4'-chloro-6'-carbonyl phenylene-ether) poly (two 1,4'-carbonyl-6'-isopropyl phenylene-ether), poly (2,6'-1,4'-di-n-propyl phenylene-ether) poly (two 1,4'-chloro-6'-bromo phenylene-ether), poly (two 1,4'-chloro-6'-ethyl phenylene-ether) poly (two 1,4'-carbonyl phenylene-ether), poly (two 1,4'-chloro phenylene-ether) poly (two 1,4'-phenyl phenylene-ether), poly (two 1,4'-carbonyl-6'-phenyl phenylene-ether) poly (two 1,4'-bromo-6'-phenyl phenylene-ether), poly (2,4,1,4'-methylphenyl phenylene-ether) poly (2,3,6'-1,4'-trimethyl phenylene-ether) and these copolymer are given. Copolymer provided from polymer provided from 2,6'-dimethylphenol among these and 2,6'-dimethylphenol and 2,3,6'-trimethylphenol is particularly desirable.

Or one kind of thermoplastic mixes more than two kinds alone, and is used, but, as preferred union, polyphenylene ether and Styrenic Resin, polyphenylene ether and polyethylene and polypropylene, polyphenylene ether and polyamide, polyphenylene ether and thermoplasticity polyester, polyamide and polyethylene and polypropylene, thermoplasticity polyester and polyethylene and polypropylene, polyphenylene sulfide and ABS resin, polysulfone and ABS resin, polyacetal and thermoplasticity isocyanate resin, polycarbonate and ABS resin are given.

Part by weight is preferable, and thermoplastic composition of the present invention can contain high polymer molecule ethylene- α -olefin copolymer 0-80 in the range of 0-60 part by weight as a rubber-like polymer if necessary. For the gummy polymer, copolymer of a thing, ethylene and the unsaturated acid that grafting reaction did polymer provided from the vinyl monomer which is radical polymerization possibility can be used as copolymer of ethylene and epoxy function component unsaturated compound, the copolymer other than previously described gummy polymer. When compatibility with thermoplastic and gummy polymer is bad, it can be blended by a well-known aspect compatibilization method.

By way of example only, for polyamide and combination of rubber, a method to use ethylene- α -olefin copolymer of maleic anhydride degeneration as an aspect

compatibilization agent (1), a method to use carboxyl group component ethylene polymer as (2), a method to use ethylene - glycidyl methacrylate - (vinyl acetate) copolymer as (3) are adopted. For thermoplasticity polyester and combination of rubber, the methods how polymethyl methacrylate, polystyrene, acrylonitrile-styrene copolymer use the thing which did grafting as in ethylene - glycidyl methacrylate copolymer (4) are adopted other than the (1) or a method of (3). For combination of polyamide and ABS resin, methods to use ABS resin denatured in AS resin or carboxyl group denatured in carboxyl group (5) as are adopted. Methods to use a method to add acid anhydride groups, carboxyl group, amino group, hydroxyl group, epoxy function component unsaturated compound or peroxide at time to knead (6), a method to use Styrenic Resin denatured in babul polymer and particular functional group denatured in acid anhydride (7), polyphenylene ether denatured in maleic anhydride (8) are adopted by polyphenylene ether, polyamide or thermoplasticity polyester and combination of gummy polymer.

As necessary various crosslinking agent, filler, heat stabilizer resistance, age resistor, bridging accelerator are blended, and it can be used as thermoplastic composition of the present invention. This thermoplastic composition can be superior to chip resistance, plastic treatment workability and molded article surface characteristics to include previously described epoxidation low molecular weight copolymer.

[Examples]

The present invention is explained by an example in detail as follows, but the present invention is not limited by these examples.

Various measurement of the whole example obeyed the following method.

(1) Epoxy function content

It makes chloroform of 100ml dissolve epoxidation low molecular weight ethylene - α - olefin copolymer of one or twog, quantitative determination did a tetramethylammonium bromide by a volumetric determination with the use of HClO₄ of 0.1N as a catalytic substance.

(2) Molecular weight of low molecular weight ethylene - α - olefin copolymer

Trichlorobenzene was measured as solvent by GPC.

(3) Propylene content

It was measured by infrared absorption spectrum.

(4) アイゾット impact shock strength

In accordance with ASTM D 256, it was measured at 23 degrees Celsius and -30 degrees Celsius on 1/8 thickness " , notch.

(5) Flow properties

JISK 7210 was followed, and MFR (melt flow rate) was measured at 260 degrees Celsius, load 10kg.

(6) Pulling breaking strength, strain under tension and permanent set

It was measured according to JISK 6301.

Example 1

Low molecular weight ethylene - propylene - nonconjugated diene copolymer (nonconjugated diene to call "low molecular weight EPDM" as follows:) of iodine value 30 which invites Mw10,000, propylene content 35 mol % to flask of 3l

(as follows)

"Low molecular weight EPDM"

という,

Nonconjugated diene, dicyclopentadiene):

Toluene solution 2,000ml that 450g were dissolved in were introduced. Formic acid 1 mol and oxygenated water 2 mol 30 is added as % by weight hydrogen peroxide water in this solution, while stirring intensely, it was warmed. After temperature was kept 35-40 degrees Celsius, and having continued stirring for seven hours, a churn is stopped, divided water layer was removed. After several times washed polymer solution by means of water, it was poured by the end of a large quantity of methanol, and epoxidation low molecular weight EPDM was got. After, in this epoxidation low molecular weight EPDM, having dried under subatmospheric pressure, content of epoxy function was measured. Epoxy function content was 53 millimeters mol /100g, and it was recognized that 45% of double bond in low molecular weight EPDM were able to leave epoxidation. Infrared absorption spectrum of this epoxidation low molecular weight EPDM was shown to FIG. 1.

Example 2

Operation same as example 1 is performed except that low molecular weight EPDM of Mw11,000, propylene content 40 mol % and iodine value 19 is used in example 1, epoxidation low molecular weight EPDM was got. Epoxy function content of the EPDM was 31 millimeters mol /100g, and it was recognized that 41% of double bond in low molecular weight EPDM were able to leave epoxidation.

Example 3

In example 1, operation same as example 1 is performed except that benzoic acid was used in substitution for formic acid, epoxidation low molecular weight EPDM was got. Epoxy function content of the EPDM was 16 millimeters mol /100g, and it became clear that 14% during double bond in low molecular weight EPDM were able to leave epoxidation.

Example 4

In example 1, operation same as example 1 is performed except that dichloromethane was used as solvent in substitution for toluene, epoxidation low molecular weight EPDM was got. Epoxy function content of the EPDM was 40 millimeters mol /100g, and it was recognized that 34% of double bond in low molecular weight EPDM were able to leave epoxidation.

It is shown in example 5-9 and one or two comparative example follows

Compound of - (g) is blended in quantity of combination shown in table 1 (a), it was melt-kneaded, and thermoplastic composition was prepared. In doing so, epoxidation low molecular weight EPDM or non-property modification low molecular weight EPDM used a

pump, and it was added from the pushing out machine middle. It dries with dry bisque dehumidifying provided pellet-shaped composition enough, 評価試片 was molded in injection molding machine. Physical properties of the sample bar is evaluated, a result was shown to table 1.

(a) Polybutylene terephthalate (commercial name シュラネックス XD518 made in polypide lastic company)

(b) Nylon 6 (commercial name Amilan CM1017 made in Toray Corporation)

(c) Ethylene · glycidyl methacrylate copolymer grafting PMMA (commercial name モディパー F A4200 made in Nippon Oil & Fats Corporation)

(d) Polycarbonate (commercial name A2200 made in Ikari company)

(e) Ethylene-propylene rubber (EP · 01P made in Japan Synthetic Rubber Corporation)

(f) The epoxidation low molecular weight EPDM which was got in example 1

(g) The low molecular weight EPDM which was employed for example 1

From a result of table 1, it is compared with a comparative example, be superior to アイゾット impact shock strength with example 5-9, and that it can be superior to flowability with example five or six and 9 again is shown.

Example 10-11 and comparative example 3

It is ethylene · propylene · nonconjugated diene copolymer as gummy polymer

(EPDM, a product made in Japan Synthetic Rubber Corporation)

And it is 水添 styrene · butadiene · styrene triblock copolymer

In (commercial name Clayton G1650 made in SEBS, Shell Corporation), grafting polymerizes in acrylonitrile-styrene copolymer (AS copolymer, (j)) respectively, graft copolymer (h) and (i) were got. An ingredient of the copolymer was shown to table 2.

This graft copolymer is used, and styrene system thermoplastic composition is prepared by combination shown in table 3, an evaluation test piece is molded with example 1 similarly, and the assessment is performed, resultant was shown to table 3.

That competition, アイゾット bombardment hardness and flowability can be superior to a comparative example together is shown to rubber denatured styrene system thermoplastic and example 10 that is composition of epoxidation low molecular weight copolymer, 11 by a result of table 3.

Example 12 and comparative example 4

Part by weight adds epoxidation low molecular weight EPDM 66.6 to 100 polybutylene terephthalate part by weight, even more particularly, 1.17 sulfur part by weight and 2.33 cross-link auxiliary part by weight were blended as crosslinking agent, and melt-kneading りし, a pressing were done in kneader. JIS3 dumb-bell is knocked down afterwards, tensile rupture characteristic properties is measured, a result was shown to table 4.

From a result of table 4, it is compared with a comparative example with the use of low molecular EPDM of non-property modification in the present embodiment, that breaking strength, breaking extension and all of permanent set are improved is shown.

[Effects of the Invention]

Epoxidation low molecular weight ethylene - α - olefin copolymer of the present invention is superior in dispersing qualities, and superior ability can be shown as modifying agent of chip resistance of various form of rubber or form of resin polymer, reforming auxiliary.

In addition, thermoplastic composition of the present invention can be superior to chip resistance, plastic treatment workability and molded article surface characteristics to include the epoxidation low molecular weight copolymer.

4. brief description of drawings

FIG. 1 is a figure showing infrared absorption spectrum of epoxidation low molecular weight copolymer provided in an example.

⑫ 公開特許公報(A) 平4-4204

⑬ Int. Cl.⁵C 08 F 8/08
C 08 L 23/26

識別記号

MGD
LDA

庁内整理番号

8016-4J
7107-4J

⑭ 公開 平成4年(1992)1月8日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全11頁)

⑮ 発明の名称 エポキシ化低分子量エチレン- α -オレフィン共重合体および熱可塑性樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-104643

⑰ 出 願 平2(1990)4月20日

⑱ 発 明 者 本 宮 祐 二 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

⑲ 発 明 者 馬 渡 政 明 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

⑳ 発 明 者 牧 野 健 哉 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

㉑ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

㉒ 代 理 人 弁理士 川北 武長

明 細 書

1. 発明の名称

エポキシ化低分子量エチレン- α -オレフィン共重合体および熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (A) エチレン成分含量が30～75モル%および α -オレフィン成分含量が25～70モル%、

(B) 非共役ジエン成分含量がヨウ素価で3～100ならびに

(C) ポリスチレン換算重量平均分子量が300～50,000である、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンと非共役ジエンとからなるランダム低分子量共重合体中の非共役ジエン成分の二重結合の1%以上をエポキシ化してなるエポキシ化低分子量エチレン- α -オレフィン共重合体。(2) 熱可塑性樹脂100重量部、請求項(1)記載のエポキシ化低分子量エチレン- α -オレフィン共重合体1～80重量部および高分子量エチレン- α -オレフィン共重合体0～80重量部を含有

してなる熱可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はエポキシ化低分子量エチレン- α -オレフィン共重合体および熱可塑性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは各種ゴム状または樹脂状重合体の改質剤または改質助剤、接着剤、シーラント、ルーフィング剤等として好適な新規なエポキシ化低分子量エチレン- α -オレフィン共重合体および該共重合体を用いた、耐衝撃性、成形加工性および成形品表面性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

従来、エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体をエポキシ化した変性オレフィン系重合体は公知である(特開昭60-168750号公報)。しかし、該変性共重合体は高分子量であるため、ゴムや樹脂などへの分散性に劣り、また接着剤、シーラント、ルーフィング剤として用いた場合、流動性に乏しいため、十分な性能をが得

られないという欠点がある。一方、未変性の低分子量エチレン- α -オレフィン共重合体は、無極性であるため、極性ゴムや極性樹脂に対する相溶性が低く、改質剤としての性能に劣る欠点がある。

また特開昭63-305104号公報には、末端の二重結合をエポキシ化した変性低分子量エチレン- α -オレフィン共重合体を示されているが、この変性共重合体は1分子中に1個のエポキシ基しか存在しないため、高極性のエポキシ化エチレン- α -オレフィン共重合体を得るためには極低分子量としなければならず、またエポキシ基が末端のみに存在するため、エポキシ基同士の架橋反応は起こらないので分散効果が劣る。

さらに、従来、ポリプロピレン、AS樹脂、熱可塑性ポリエステル、ポリアミド等の熱可塑性樹脂は、優れた機械的強度、電気的特性、耐薬品性、成形加工性および成形品表面性に優れるため、自動車分野、電気電子分野等に幅広く使用されている。これらの樹脂はノッチ(切込み)を付けた後の耐衝撃性に劣るため、改質剤としてゴム質重合

体や可塑化剤などを配合する方法がとられている。しかしながら、ゴム質重合体を用いた場合、耐衝撃性は改良されるが、成形加工性に劣る欠点があり、また可塑化剤を用いた場合には、成形品の表面上に可塑化剤が浮き出てくるため表面性が低下するという欠点がある。

最近、種々の樹脂またはゴム状重合体の改質剤、改質助剤、接着剤、シーラント、ルーフィング剤等の高性能化が要求されている。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の第1の目的は、前記従来技術の欠点をなくし、各種樹脂またはゴム状重合体の改質剤および改質助剤として用いた場合の分散性に優れ、かつ接着剤、シーラントおよびルーフィング剤として優れた性能を有するエポキシ化低分子量エチレン- α -オレフィン共重合体を提供することにある。

本発明の第2の目的は、上記エポキシ化低分子量エチレン- α -オレフィン共重合体を用いて耐衝撃性、成形加工性および成形品表面性に優れた

熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明の第1は、(A) エチレン成分含量が30～75モル%および α -オレフィン成分含量が70～25モル%、(B) 非共役ジエン成分含量がヨウ素価で3～100ならびに(C) ポリスチレン換算重量平均分子量が300～50,000である、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンと非共役ジエンとからなるランダム低分子量共重合体(以下、単に「低分子量共重合体」という)中の非共役ジエン成分の二重結合の1%以上をエポキシ化してなるエポキシ化低分子量エチレン- α -オレフィン共重合体(以下、単に「エポキシ化低分子量共重合体」という)に関する。

本発明の第2は、熱可塑性樹脂100重量部、上記エポキシ化低分子量共重合体1～80重量部および高分子量エチレン- α -オレフィン共重合体0～80重量部を含有してなる熱可塑性樹脂組成物に関する。

第1の発明に用いられる低分子量共重合体は、

エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンと非共役ジエンとからなり、(A) エチレン成分〔 $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-)}$ で表されるエチレン単位〕含量が30～75モル%、好ましくは40～70モル%お

よび α -オレフィン成分〔 $\text{-(CH}_2\text{-}\overset{\text{R}}{\text{C}}\text{H-)}$ で表される α -オレフィン単位、但しRは炭素数1～18のアルキル基を示す)含量が70～25モル%、好ましくは60～30モル%、(B) 非共役ジエン成分含量がヨウ素価で3～100、好ましくは10～80ならびに(C) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)が300～50,000、好ましくは1,000～30,000である共重合体である。分子量分布〔Mw/Mn(ポリスチレン換算数平均分子量)〕は4以下が好ましく、1.2～3.5がより好ましい。Mwが300未満では配合物の機械的強度を低下させ、50,000を超えると流動性が劣る。また上記範囲外の共重合体では、各種樹脂またはゴム状重合体の改質剤

等として用いた場合の力学的物性の改善効果に劣る。

炭素数3～20の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが用いられる。該 α -オレフィンの使用量は低分子量共重合体に対して25～70モル%が好ましく、より好ましくは30～60モル%の範囲である。

非共役ジエンとしては、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、2, 5-ノルボルナジエン、2-メチル-2, 7-オクタジエン等が用いられる。これらのうちエポキシ化の反応性を向上させる点から、ジシクロペンタジエンが好ましい。

上記低分子量共重合体は、エチレン、 α -オレフィンおよび非共役ジエンを、一般的な遷移金属化合物と有機金属化合物とからなるチーグラナー

ッタ型触媒系、例えばバナジウムと有機アルミニウム、チタンと有機アルミニウム等の存在下で公知の方法で合成することができる。

第1の発明であるエポキシ化低分子量共重合体は、上記低分子量共重合体中の非共役ジエン成分の二重結合の1%以上、好ましくは10%以上、より好ましくは20%以上をエポキシ化して得られる共重合体である。エポキシ化が1%未満では各種樹脂またはゴム状重合体の改質剤等として用いた場合の力学的物性の改善効果に劣る。低分子量共重合体のエポキシ化は、例えば(1)低分子量共重合体と、蟻酸、酢酸等の有機酸と、過酸化水素水との混合物を反応させる方法、(2)低分子量共重合体と、 m -クロロ過安息香酸、過安息香酸等の有機過酸化化合物とを反応させる方法などにより行うことができる。

前者の方法の場合、低分子量共重合体は塊状のまま、または例えばトルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の飽和炭化水素などの有機溶媒に溶解し

て5～50%溶液として用いられる。有機酸の使用量は、通常、低分子量共重合体中の二重結合に対して0.2～2.0倍モル、好ましくは0.4～1.7倍モルであり、また過酸化水素水の使用量は、通常、低分子量共重合体中の二重結合に対して1.0～5.0倍モルとされる。これらの混合液を例えば10～60℃の温度で1～10時間攪拌して反応することにより、エポキシ化低分子量エチレン系ランダム共重合体を得られる。

後者の方法の場合には、例えば低分子量共重合体を塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素の5～50%溶液とし、これに有機過酸を低分子量共重合体中の二重結合に対して0.01～1.50倍モル、好ましくは0.1～1.20倍モル加え、室温で1～10時間反応させることにより、エポキシ化低分子量共重合体を得られる。

第1の発明になるエポキシ化低分子量共重合体は、共重合体1分子中にエポキシ基を多数有し、高い極性を有するため、ゴムや樹脂などへの分散性に優れ、これらの改質剤や改質助剤として、ま

た潤滑油添加剤、水性分散剤の分散助剤等として、また塗料およびその改質剤、接着剤、シーラント、ルーフィング剤等として優れた性能を有する。またエポキシ基同士の架橋反応が可能である。さらに後記する熱可塑性樹脂組成物の成分として用いることにより、耐衝撃性、成形加工性および成形品表面性を改良することができる。

第2の発明である熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂100重量部および上記エポキシ化低分子量共重合体1～80重量部、好ましくは2～60重量部を必須成分として含む。この組成物にはさらにゴム状重合体として高分子量エチレン- α -オレフィン共重合体を0～80重量部、好ましくは0～60重量部の範囲で含有することができる。エポキシ化低分子量共重合体の使用量が、上記範囲以外では、熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性、成形加工性および成形品表面性の改良効果に劣る。

第2の発明に用いられる熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン、AS樹脂、(メタ)アクリル酸アルキルエステル-スチレン共重合樹脂、耐衝撃性

ポリスチレン、ABS樹脂、MBS樹脂等のスチレン系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂等のビニル系樹脂、熱可塑性ポリエステル、ポリアミド、ポリアリールエーテル、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリアセタール、熱可塑性イソシアネート樹脂、ポリフェニレンエーテル、熱可塑性尿素樹脂、ポリアリーレンスルフィド、ポリイミド、ポリアリーレンケトンなどが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は1種または2種以上で使用される。

前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルースチレン共重合樹脂に用いられる(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジ

ルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステルなどが挙げられ、これらは、1種または2種以上で使用される。

前記耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂またはMBS樹脂は、通常、ゴム質重合体の存在下で重合されたものが用いられる。これらのゴム変性樹脂中のゴム質重合体の割合は、通常1~70重量%、好ましくは5~60重量%とされる。

該ゴム質重合体としては、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンラ

ンダム共重合体、水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、 α -オレフィンとしてプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、4-メチルペンテン-1、4-メチルテン等を用いたエチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン系アイオノマー、ポリアクリル酸エステルゴム、エチレン- α -オレフィン-ポリエン共重合体などが挙げられる。またスチレン-ブタジエンブロック共重合体および水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体においてはAB型、ABA型、ABAテーパー型、ラジアルテブロック型等を用いることができる。これらのゴム状重合体は1種または2種以上で使用される。

耐衝撃性ポリスチレンは、ゴム質重合体の存在下にスチレンを主体とする芳香族ビニル化合物を重合して得られる。該芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノブロムスチレン、ジブロムスチレン、P-ターシャリーブチルスチレン、エ

チルスチレン等が挙げられ、これらは1種または2種以上で使用される。

ABS樹脂は、ゴム質重合体の存在下に上記したスチレンを主体とする芳香族ビニル化合物と、アクリロニトリルを主体とするビニルシアン化合物とを重合して得られる。該ビニルシアン化合物としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

MBS樹脂は、ゴム質重合体存在下に上記したスチレンを主体とする芳香族ビニル化合物と、メタクリル酸メチルを主体とする(メタ)アクリル酸アルキルエステルを重合して得られる。該(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては上述したものをを使用することができる。

上記耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂またはMBS樹脂には、芳香族ビニル化合物のほか、これらと共重合可能な他のビニル単量体を、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下の範囲で用いることもできる。該共重合可能な他のビニル単量体としては、アクリル酸、メ

タクリル酸、マレイン酸等の不飽和酸、無水マレイン酸、無水マレイン酸等の不飽和酸無水物、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有不飽和化合物、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート等のヒドロキシ基含有不飽和化合物、p-アミノスチレン、アクリル酸アミノエチル等のアミノ基含有不飽和化合物、アクリルアミド等のアミド基含有不飽和化合物、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド化合物および酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン等が挙げられ、これらは1種または2種以上で使用される。

前記熱可塑性ポリエステルは、例えばジカルボン酸とジオール成分の縮合重合によって得られる。

ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グリタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、p-カルボキシフェノキシ酢酸、p, p'-ジカルボキシジフェニル、p, p'-ジカ

ルボキシジフェニルスルホン、p-カルボキシフェノキシ酢酸、p-カルボキシフェノキシプロピオン酸、p-カルボキシフェノキシ酪酸、p-カルボキシフェノキシ吉草酸、p-カルボキシフェノキシヘキサン酸、p, p'-ジカルボキシジフェニルメタン、p, p'-ジカルボキシジフェニルプロパン、p, p'-ジカルボキシジフェニルオクタン、3-アルキル-4-(β-カルボキシエトキシ)安息香酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、これらの誘導体などが用いられる。これらは1種または2種以上混合して使用され、テレフタル酸、テレフタル酸とイソフタル酸の混合物が特に好ましい。

ジオール成分としては、脂肪族ジオールまたは芳香族ジオールが用いられる。脂肪族ジオールとしては、例えばエチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-テトラメチレングリコール、1, 6-ヘキシレングリコール、1, 10-デカメチレングリコール、1, 12-ドデ

カメチレングリコールなどの炭素数2~12の直鎖アルキレングリコールが挙げられる。芳香族ジオールとしては、ビスフェノールA、p-キシレングリコール、ピロカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、これらの化合物のアルキル置換誘導体およびこれらの誘導体などが挙げられる。これらは1種または2種以上で使用される。

また熱可塑性ポリエステルとしては、p-ヒドロキシ安息香酸およびその誘導体から得られるポリエステルと、上記ジカルボン酸および/またはジオール成分とを共重合して得られるもの、さらに公知のポリエステルエラストマーを用いることもできる。

好ましい熱可塑性ポリエステルとして、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、テレフタル酸および/またはイソフタル酸とビスフェノールAからなるポリエステル、p-ヒドロキシ安息香酸残基を有するポリエステルなどが挙げられ、ポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートは耐衝撃性の改良

効果が大きく特に好ましい。

前記ポリアミドは、芳香族および/または脂肪族のアミド基を有する繰返しユニットを構成成分として含む縮合生成物であり、例えば、アミノ基とカルボン酸基との間に少なくとも2個の炭素原子を有するモノアミノ-モノカルボン酸またはそのラクタムを重合する方法、1つのアミノ基の間に少なくとも2個の炭素原子を有するジアミンとジカルボン酸またはその誘導体とを実質的に等モル量で縮合重合させる方法、上記モノアミノ-モノカルボン酸またはそのラクタムを実質的に等モル量のジアミンおよびジカルボン酸とともに縮合重合させる方法などにより得られる。

モノアミノ-モノカルボン酸またはそのラクタムとしては、例えばε-アミノカルボン酸、ブチロラクタム、ピバロラクタム、カプロラクタム、カプリルラクタム、エナントラクタム、ウンデカノラクタム、ドデカノラクタム、3-および4-アミノ安息香酸などが挙げられる。

ジアミンとしては、例えばトリメチレンジアミ

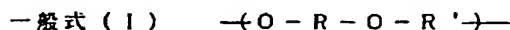
ン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン等の一般式 $H_2N(CH_2)_nNH_2$ (式中の n は 2 ~ 16 の整数) で表されるジアミン; 例えば 2, 2-ジメチルペンタメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン等のアルキル化ジアミン; 例えば *p*-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、*m*-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ジアミン; 例えばジアミノジシクロヘキシルメタン等の脂環式ジアミンなどが挙げられる。これらは 1 種または 2 種以上混合して用いられる。


ジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸および/または脂肪族ジカルボン酸が用いられる。芳香族ジカルボン酸としては、イソフタル酸、テ

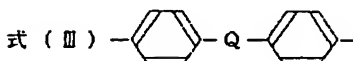
レフタル酸等が挙げられ、脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸の他、例えばセバシン酸、オクタデカンジオイック酸、グルタル酸、ピメリン酸、アジピン酸等の一般式 $HOOC \cdot R \cdot COOH$ (式中、 R は少なくとも 2 個の炭素原子を有する 2 価の脂肪族基) で表されるジカルボン酸が挙げられる。これらの各種化合物は 1 種または 2 種以上で使用する事ができる。

またポリアミドとして、ポリエステルアミドエラストマー、ポリエーテルエステルアミドエラストマー、ポリエーテルアミドエラストマーなどの公知のポリアミドエラストマーも使用できる。好ましいポリアミドとして、ナイロン 6、ナイロン 66、ナイロン 46、ナイロン 12、ナイロン MXD 6 (ポリメタキシリレンアジバミド) などが挙げられる。

前記ポリアリールエーテルとしては、

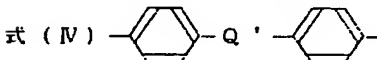


(式中の R は、式 (II)  および



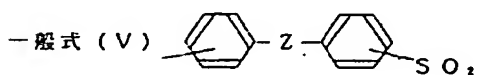
から選ばれた二価のフェノールの残基であり、

R' は、上記式 (II) および

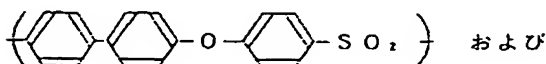
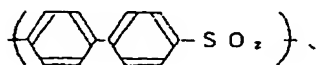
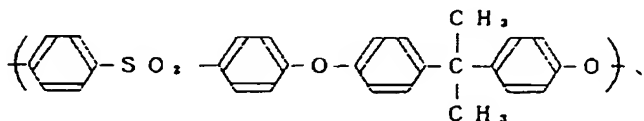


から選ばれたジブロモベンゼノイド化合物残基またはジヨードベンゼノイド化合物残基であり、 Q および Q' は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ またはこれらの基を含む炭素数 1 ~ 18 の 2 価の炭化水素残基 (ただし、 Q が $-\text{O}-$ のとき、 Q' は $-\text{O}-$ 以外のものであり、 Q' が $-\text{O}-$ のとき Q は、 $-\text{O}-$ 以外のものであり、また R が式 (II) のとき、 R' は式 (IV) であり、 R' が式 (II) のとき、 R は式 (III) である) を意味する) で表される化合物が用いられる。

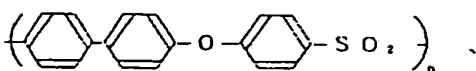
前記ポリスルホンは、繰返し単位中に、

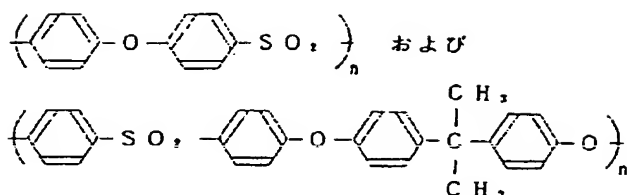


(式中、 Z は酸素、硫黄または 4, 4'-ビスフェノールなどの芳香族ジオール残基を示す) で表される構造を有する。この繰返し単位の具体例としては、



これらの繰返し単位を種々の割合で有するものなどが挙げられる。好ましいポリスルホンとしては





が挙げられる。

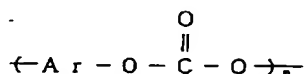
前記ポリカーボネートとしては、

一般式 (VI)



または

一般式 (VII)



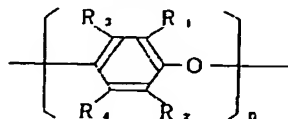
(式中、Ar はフェニレン基、またはアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子もしくはニトロ基によって置換されたフェニレン基、A は炭素-炭素結合、アルキリデン基、シクロアルキリデン基、アルキレン基、シクロアルキレン基、アゾイミノ基、硫黄原子、酸素原子またはスルホキシド基、n は少なくとも2の整数を示す) で表されるものが用いられる。好ましいポリカーボネートとして、

環状カーボネート、エポキシド、イソシアネート、エーテルなどが挙げられ、これらの化合物にはエチレンオキシド、1, 3-ジオキサラン、1, 3-ジオキサン、エピクロロヒドリン、プロピレンオキシド、イソブチレンオキシド、スチレンオキシドなどが含まれる。

前記熱可塑性イソシアネート樹脂としては、例えば、トルエンジイソシアネート (TDI)、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート (MDI)、広範囲のポリオール、例えばポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ヒドロキシ末端ポリエステル、オキシエチレン-オキシプロピレングリコール等から製造したポリウレタンが用いられる。これらの熱可塑性ポリウレタンは通常120℃以上、好ましくは150~200℃の結晶性融点を有するものが用いられる。

前記ポリフェニレンエーテルは、

一般式 (VIII)



一般式 (VI) または (VII) 中の Ar が p-フェニレン基、A がイソプロピリデン基を有するものが挙げられる。

前記ポリアセタールは、ホルムアルデヒドまたはトリオキサンの重合によって得られる重合体である。ホルムアルデヒドから製造されるポリアセタールは、式 $\left[\text{CH}_2\text{--O} \right]_n$ で表される構造を有し、通常、熱および化学的抵抗性を増加させるため、末端基をエステルまたはエーテルに変換される。またポリアセタール共重合体も含まれ、これらの共重合体にはホルムアルデヒドに活性水素を提供することのできる他の物質の単量体またはプレポリマー、例えばアルキレングリコール、ポリチオール、ビニルアセテート-アクリル酸共重合体、ブタジエン/アクリロニトリルポリマーまたはその誘導体とのブロック共重合体が含まれる。トリオキサンの重合で得られるポリアセタールは、通常、共重合可能な他の化合物と共重合される。該共重合可能な化合物としては、例えばアルデヒド、環状エーテル、ビニル化合物、ケトン

(式中、R₁、R₂、R₃ および R₄ は同一または異なるアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、水素原子などの残基を示し、n は重合度を示す) で表される繰返し構造単位からなる重合体である。この具体例としては、ポリ(2, 6-ジメチルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2, 6-ジエチルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2, 6-ジブロムフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2-クロル-6-メチルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-イソプロピルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2, 6-ジ-n-プロピルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2-クロル-6-ブロムフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2-クロル-6-エチルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2-メチルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2-クロルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2-フェニルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2-

ーメチル-6-フェニルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2-ブロム-6-フェニルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2, 4'-メチルフェニルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2, 3, 6-トリメチルフェニレン-1, 4-エーテル)およびこれらの共重合体などが挙げられる。これらのうち2, 6-ジメチルフェノールから得られる重合体および2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールから得られる共重合体が特に好ましい。

熱可塑性樹脂は1種単独でまたは2種以上混合して用いられるが、好ましい組合わせとして、ポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテルとポリエチレンおよび/またはポリプロピレン、ポリフェニレンエーテルとポリアミド、ポリフェニレンエーテルと熱可塑性ポリエステル、ポリアミドとポリエチレンおよび/またはポリプロピレン、熱可塑性ポリエステルとポリエチレンおよび/またはポリプロピレン、ポリフェニレンスルフィドとABS樹脂、ポリスルホ

ンとABS樹脂、ポリアセタールと熱可塑性イソシアネート樹脂、ポリカーボネートとABS樹脂等が挙げられる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じてゴム状重合体として高分子エチレン- α -オレフィン共重合体を0~80重量部、好ましくは0~60重量部の範囲で含有することができる。該ゴム質重合体としては、前述したゴム質重合体の他、エチレンとエポキシ基含有不飽和化合物の共重合体、該共重合体にラジカル重合可能なビニル単量体から得られる重合体をグラフト反応したものの、エチレンと不飽和酸の共重合体等を用いることができる。熱可塑性樹脂とゴム質重合体との相溶性が悪い場合には公知の相溶化方法により配合することができる。

例えば、ポリアミドとゴムの配合には、(1)相溶化剤として無水マレイン酸変性のエチレン- α -オレフィン共重合体を用いる方法、(2)カルボキシル基含有エチレン重合体を用いる方法、(3)エチレン-グリシジルメタクリレート(酢酸ビニル)

共重合体を用いる方法などが採用される。熱可塑性ポリエステルとゴムの配合には、上記(1)または(3)の方法の他、(4)エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体にポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体等がグラフトしたものを用いる方法などが採用される。ポリアミドとABS樹脂の配合には、(5)カルボキシル基で変性したAS樹脂またはカルボキシル基で変性したABS樹脂を用いる方法などが採用される。ポリフェニレンエーテル、ポリアミドまたは熱可塑性ポリエステルとゴム質重合体の配合には、(6)混練時に酸無水物基、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、エポキシ基含有不飽和化合物または過酸化物を添加する方法、(7)酸無水物で変性されたゴム質重合体と特定の官能基で変性されたスチレン系樹脂を使用する方法、(8)無水マレイン酸で変性されたポリフェニレンエーテルを使用する方法などが採用される。

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて各種架橋剤、充填剤、耐熱安定剤、老化防止剤、

架橋促進剤などを配合して用いることができる。この熱可塑性樹脂組成物は、前述したエポキシ化低分子量共重合体を含むため、耐衝撃性、成形加工性および成形品表面性に優れる。

(実施例)

以下、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例中の各種測定は下記の方法に従った。

(1) エポキシ基含量

1~2gのエポキシ化低分子量エチレン- α -オレフィン共重合体を100mlのクロロホルムに溶解させ、テトラメチルアンモニウムブロマイドを触媒として0.1NのHClO₄を用いた滴定により定量した。

(2) 低分子量エチレン- α -オレフィン共重合体の分子量

トリクロロベンゼンを溶媒としてGPCにより測定した。

(3) プロピレン含量

赤外吸収スペクトルにより測定した。

(4) アイゾット衝撃強度

A S T M D 256に従い、厚み1/8"、ノッチ付で23℃および-30℃で測定した。

(5) 流動性

J I S K 7210に準じて260℃、荷重10kgでMFR (メルトフローレート) を測定した。

(6) 引張破断強度、伸びおよび永久伸び

J I S K 6301に従って測定した。

実施例1

3ℓのフラスコに、Mw10,000、プロピレン含量35モル%およびヨウ素価30の低分子量エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体(以下、「低分子量EPDM」という、非共役ジエン:ジシクロペンタジエン)450gが溶解されたトルエン溶液2000mlを導入した。この溶液に蟻酸1モル、および過酸化水素2モルを30重量%過酸化水素水として加え、激しく攪拌しながら加温した。温度を35~40℃に保って7

時間攪拌を続けた後、攪拌を停止し、分離した水層を除いた。ポリマー溶液を水によって数回洗浄した後、大量のメタノール中に注いでエポキシ化低分子量EPDMを得た。このエポキシ化低分子量EPDMを、減圧下で乾燥した後、エポキシ基の含量を測定した。エポキシ基含量は53ミリモル/100gであり、低分子量EPDM中の二重結合の45%がエポキシ化されたことが判明した。このエポキシ化低分子量EPDMの赤外吸収スペクトルを第1図に示した。

実施例2

実施例1において、Mw11,000、プロピレン含量40モル%およびヨウ素価19の低分子量EPDMを使用する以外は、実施例1と同様の操作を行い、エポキシ化低分子量EPDMを得た。該EPDMのエポキシ基含量は31ミリモル/100gであり、低分子量EPDM中の二重結合中の41%がエポキシ化されたことが判明した。

実施例3

実施例1において、蟻酸の代わりに安息香酸を

用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、エポキシ化低分子量EPDMを得た。該EPDMのエポキシ基含量は16ミリモル/100gであり、低分子量EPDM中の二重結合中の14%がエポキシ化されたことが判明した。

実施例4

実施例1において、溶媒としてトルエンの代わりに塩化メチレンを用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、エポキシ化低分子量EPDMを得た。該EPDMのエポキシ基含量は40ミリモル/100gであり、低分子量EPDM中の二重結合の34%がエポキシ化されたことが判明した。

実施例5~6および比較例1、2

下記に示す(a)~(g)の配合物を第1表に示す配合量で配合し、熔融混練して熱可塑性樹脂組成物を調製した。この際、エポキシ化低分子量EPDMまたは未変性低分子量EPDMは、ポンプを用いて押出し機途中から添加した。得られたペレット状組成物を除湿乾燥機で充分乾燥し、射出成形機で評価試片を成形した。該試験片の物性

について評価し、結果を第1表に示した。

- (a) ポリブチレンテレフタレート (ポリブラスチック社製商品名シュラネックスXD518)
- (b) ナイロン6 (東レ社製商品名アミランCM1017)
- (c) エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体グラフトPMMA (日本油脂社製商品名モディバーF A4200)
- (d) ポリカーボネート (井光社製商品名A2200)
- (e) エチレン-プロピレン共重合体 (日本合成ゴム社製 EP-01P)
- (f) 実施例1で得たエポキシ化低分子量EPDM
- (g) 実施例1で用いた低分子量EPDM

以下余白

第 1 表

		比較例		実施例						アイゾット衝撃強度 ($\text{kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2$)	流動性 ($\text{g} / 10 \text{分}$)
		1	2	5	6	7	8	9			
配合割合 (重量部)	(a)	100	100	100	100	100	50	—	—	40	122
	(b)	—	—	—	—	—	—	100	—	12	—
	(c)	—	—	—	4	15	4	4	—	18	—
	(d)	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—
	(e)	—	—	—	—	30	20	20	3	—	—
	(f)	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—
	(g)	—	—	—	8	20	3	3	—	—	—
アイゾット衝撃強度 ($\text{kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2$)		38	17	95	72	—	—	—	—	—	—
流動性 ($\text{g} / 10 \text{分}$)		116	131	163	146	—	76	—	—	—	—

このグラフト共重合体を用いてスチレン系熱可塑性樹脂組成物を第3表に示す配合で調製し、実施例1と同様にして評価試験片を成形してその評価を行い、結果を第3表に示した。

第 3 表

			実施例 10	実施例 11	比較例 3
配合 (重量部)	(h)	EPDM変性AS 共重合体	100	—	100
	(i)	AEBS変性AS 共重合体	—	100	—
	(j)	AS共重合体	90	90	50
	(f)	エポキシ化低分子 量EPDM	10	10	—
評価結果					
アイゾット衝撃強度23℃ ($\text{kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2$)			32	35	30
—30℃			12	11	7
流動性 ($\text{g} / 10 \text{分}$)			132	128	126

第3表の結果から、ゴム変性したスチレン系熱可塑性樹脂とエポキシ化低分子量共重合体の組成物である実施例10、11は、比較例に比べ、ア

第1表の結果から、比較例に比べ、実施例5～9ではアイゾット衝撃強度に優れ、また実施例5、6および9では流動性にも優れることが示される。実施例10～11および比較例3

ゴム質重合体としてエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体 (EPDM、日本合成ゴム社製) および水添スチレン-ブタジーン-スチレントリブロック共重合体 (SEBS、シェル社製商品名クレイトンG1650) を、それぞれアクリロニトリル-スチレン共重合体 (AS共重合体、(j)) にグラフト重合し、グラフト共重合体 (h) および (i) を得た。その共重合体の成分を第2表に示した。

第 2 表

		ゴム質重合体	AS共重合体 (j) (アクリロニトリル27重量%含有)
グラフト 共重合体	(h)	EPDM 30重量%	70重量%
	(i)	SEBS 30重量%	70重量%

イゾット衝撃強度および流動性ともに優れることが示される。

実施例12および比較例4

ポリブチレンテレフタレート100重量部にエポキシ化低分子量EPDMを66.6重量部加え、さらに架橋剤として硫黄1.17重量部および架橋助剤2.33重量部を配合してニーダーで熔融混練りし、プレス成形した。その後、JIS 3号ダンベルを打ち抜き、引張破壊特性を測定し、結果を第4表に示した。

以下余白

第 4 表

		実施例 12	比較例 4
配 合 (重 量 部)	ポリブチレンテレフタレート	100	100
	エポキシ化低分子量EPDM	66.6	—
	低分子量EPDM	—	66.6
	架橋剤 (硫黄)	1.17	1.17
	架橋助剤 (吉富製薬製EP-90)	2.33	2.33
評価結果			
引張破断強度 (kg/cm ²)		160	25
引張破断伸び (%)		260	5
永久伸び (%)		35	—*1
流動性		48	52

* 1 : 伸びないため測定不可能

第4表の結果から、本実施例では、未変性の低分子量EPDMを用いた比較例に較べ、破断強度、破断伸びおよび永久伸びの全てが改良されることが示される。

〔発明の効果〕

本発明のエポキシ化低分子量エチレン- α -オレフィン共重合体は、分散性に優れ、各種ゴム状

または樹脂状重合体の改質剤、改質助剤、潤滑油添加剤、水性分散剤の分散助剤、塗料およびその改質剤、接着剤、シーラントおよびその改質剤、ルーフィング剤およびその改質剤等として優れた性能を発揮することができる。 -

また本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記エポキシ化低分子量共重合体を含むため、耐衝撃性、成形加工性および成形品表面性に優れる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1で得られたエポキシ化低分子量共重合体の赤外吸収スペクトルを示す図である。

出願人 日本合成ゴム株式会社

代理人 弁理士 川 北 武 長

第 1 図

